

## ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГИДРОЛИЗА ИОНОВ ЛЮТЕЦИЯ (III) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ИОННОЙ СИЛЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Методом потенцио-, кондукто- и турбидиметрического титрования изучен гидролиз ионов лютеция (III). Определены константы кислотно-основных равновесий и термодинамические функции гидролиза. Предложены уравнения регрессии зависимостей предельных констант равновесий от температуры и ионной силы, подчиняющиеся параболическому закону распределения. Найдены регрессионные уравнения зависимостей термодинамических функций от температуры, описываемые законами линейного распределения. Построены математические модели гидролиза, позволяющие прогнозировать поведение ионов лютеция (III) в растворах.

Свойства материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и их цена напрямую связаны со степенью их очистки. Однако получение высокочистых РЗЭ представляет большую проблему, т. к. они извлекаются из бедного комплексного сырья, а их химические свойства весьма близки между собой и целым рядом сопутствующих примесей. Отделение РЗЭ от примесей и их разделение основано на использовании гидрометаллургических методов (осаждение из растворов, ионный обмен, экстракция). Состояние редкоземельных элементов в растворах определяется их комплексообразующими и гидролитическими свойствами и до сих пор еще мало изучено. Причиной этого является необходимостью обработки больших массивов экспериментальных данных и сложность интерпретации полученных результатов.

Большой теоретический и практический интерес представляет установление связи между предельными термодинамическими константами гидролитических равновесий, термодинамическими функциями, ионной силой и температурой, знание которых позволяет прогнозировать поведение РЗЭ в растворах.

Использование математических методов анализа, в частности регрессионного анализа, позволит значительно расширить область применения экспериментальных данных, за счет использования свойств установленных зависимостей и оценки их адекватности.

### Методика эксперимента

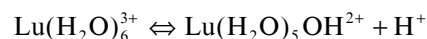
Исследования осуществляли на оригинальной установке, позволяющей параллельно использовать потенцио-, кондукто-

и турбидиметрическое титрование исследуемых растворов. Применение комплекса методов позволяет точнее интерпретировать процессы, происходящие в растворах. Эксперименты осуществляли при концентрации ионов лютеция  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, в интервале температур  $T = 288 \div 328$  К и ионной силе  $I = 0 \div 1$ , создаваемой перхлоратом натрия. Растворы солей лютеция готовили действием на оксид лютеция марки «И» соответствующей кислоты квалификации «х.ч.». Титрующий раствор гидроксида натрия готовили из реактива квалификации «х.ч.» по известной методике [1]. Исследуемые системы защищали от воздействия углекислого газа воздуха непрерывным пропусканием через них аргона.

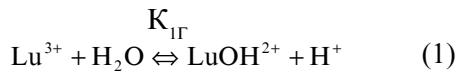
### Результаты и их обсуждение

В результате эксперимента получены характерные кривые, отражающие последовательное титрование избытка кислоты, а затем соли лютеция. За начало титрования соли лютеция принимали максимумы на графиках зависимости  $\Delta pH / \Delta V - V$ , где  $V$  – объем раствора щелочи, пошедшего на титрование.

Анализ зависимостей кислотности (рН), мутности (А) и удельного сопротивления ( $1/\kappa$ ) от  $n$ , где  $n = [OH^-]:[Lu^{3+}]$  (рис. 1 – 3) показал, что при  $n = 0,5$  наблюдаются изломы на всех зависимостях, что свидетельствует о протекании процессов диссоциации аквакомплекса лютеция, сопровождающиеся образованием ионов водорода и нейтрализацией их гидроксид-ионами в процессе титрования



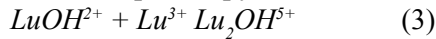
Этот процесс еще может быть представлен в виде:



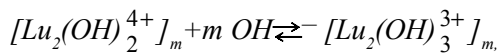
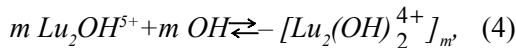
$$K_{1Г} = [LuOH^{2+}][H^+] / [Lu^{3+}]. \quad (2)$$

Гидратное число ионов лютеция (III) примем равным 6 [2].

Образовавшийся моногидроксокомплекс взаимодействует с аквакомплексом за счет мостиковых гидроксогрупп



Незначительные изменения при  $n \geq 1$  зависимостей pH и  $1/\kappa$  от  $n$  соответствует последовательному присоединению гидроксид-ионов, согласно представленным ниже упрощенным схемам без учета координирующих молекул воды:



где  $m$  – степень полимеризации.

При  $n = 2,5$  наблюдается резкое изменение pH и удельного сопротивления системы, по причине образования соли состава  $Lu_2(OH)_5ClO_4$ .

Процесс, описываемый уравнением (1), можно рассматривать как комплексообразование иона лютеция с гидроксид-ионом (для упрощения координирующие молекулы воды опущены):



Константа устойчивости моногидроксокомплекса связана с константой кислотной диссоциации аквакомплекса лютеция выражением

$$\beta_1 = \frac{[LuOH^{2+}]}{[Lu^{3+}][OH^-]} = \frac{[LuOH^{2+}][H^+]}{[Lu^{3+}]K_w} = \frac{K_{1Г}}{K_w} \quad (5)$$

Суммарные концентрации лютеция и лиганда (основания) составляют:

$$C_{Lu} = [Lu^{3+}] + [LuOH^{2+}],$$

$$C_{NaOH} = [OH^-] + [LuOH^{2+}].$$

Выражение функции образования Бьерума и константы устойчивости для данной системы запишутся следующим образом:

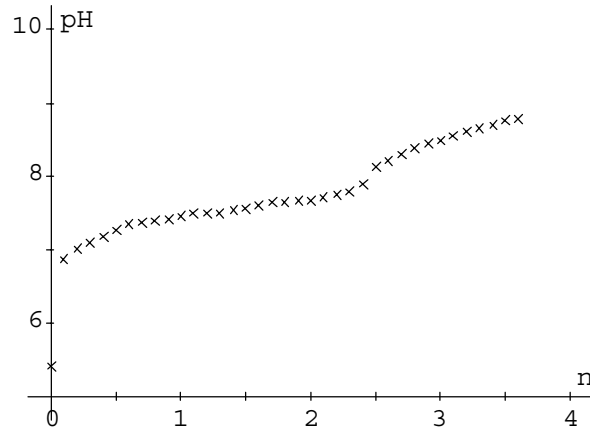


Рисунок 1. Зависимость pH титруемого раствора перхлората лютеция от параметра n

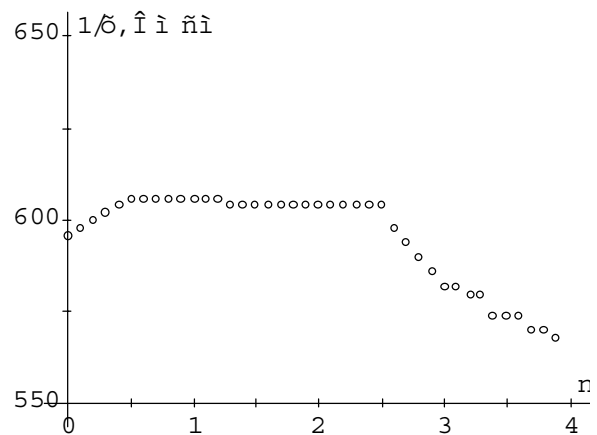


Рисунок 2. Зависимость удельного сопротивления титруемого раствора перхлората лютеция от параметра n

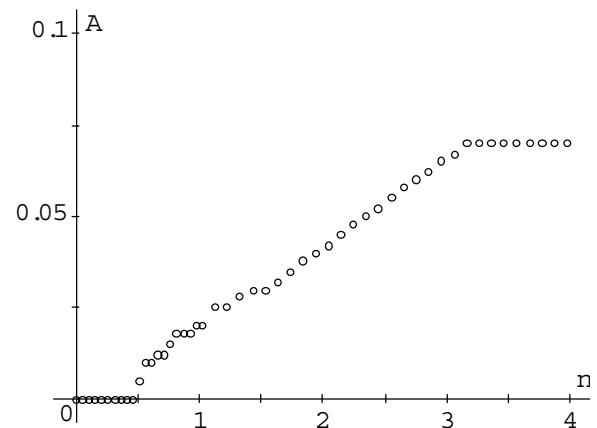


Рисунок 3. Зависимость мутности раствора перхлората лютеция от параметра n

$$\bar{n} = (C_{NaOH} - [OH^-]) / C_{Lu} = \beta_1 [OH^-] / (1 + \beta_1 [OH^-]), \quad (6)$$

$$\beta_1 = \bar{n} / (1 - \bar{n}) [OH^-]. \quad (7)$$

Подставляя в эти уравнения текущие концентрации лютеция и добавленной щелочи (с учетом разбавления), находили значения констант устойчивости моногидроксикомплексов. Концентрацию гидроксид-ионов в этом случае рассчитывали по данным измерения рН с учетом температуры и ионной силы исследуемых растворов по формулам:

$$pOH = pK_w - pH, \quad a(OH^-) = 10^{-pOH}, \\ [OH^-] = a(OH^-) / \gamma(OH^-), \quad (8)$$

где  $pK_w = -\lg K_w$ ,  $K_w$  – ионное произведение воды при заданной температуре и ионной силе [3];  $\gamma(OH^-)$  – коэффициент активности гидроксид-ионов при заданной ионной силе раствора [4, 5].

Процесс (3) характеризуется константой равновесия  $\beta_{21}$ :

$$\beta_{21} = [Lu_2OH^{5+}] / [LuOH^{2+}] [Lu^{3+}]. \quad (9)$$

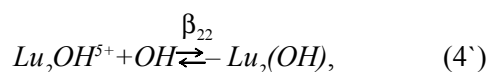
Из уравнения (5) найдем

$$[LuOH^{2+}] = \beta_1 [Lu^{3+}] [OH^-]. \quad (5')$$

Подставляя уравнение (5') в (9), получим:

$$\beta_{21} = [Lu_2OH^{5+}] / \beta_1 [Lu^{3+}]^2 [OH^-] = \\ = (C_{Lu} \cdot \bar{n}) / \beta_1 (C_{Lu} (1 - \bar{n}))^2 [OH^-]. \quad (10)$$

Пренебрегая возможностью полимеризации гидроксикомплексов в интервале  $0,5 < n < 1$ , нами сделана попытка расчета константы равновесия процесса (4), представив его как:



$$\beta_{22} = [Lu_2(OH)_2^{4+}] / [Lu_2OH^{5+}] \cdot [OH^-]. \quad (11)$$

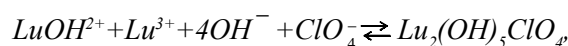
Из уравнения (10) найдем, что

$$[Lu_2OH^{5+}] = \beta_1 \beta_{21} [Lu^{3+}]^2 [OH^-]. \quad (10')$$

После подстановки уравнения (10') в (11) получим:

$$\beta_{22} = [Lu_2(OH)_2^{4+}] / \beta_1 \beta_{21} [Lu^{3+}]^2 [OH^-]^2 = \\ = (C_{Lu} \cdot \bar{n}) / \beta_1 \beta_{21} (C_{Lu} (1 - \bar{n}))^2 [OH^-]^2. \quad (12)$$

Расчет произведения растворимости осуществляли из предположения, что образуется основная соль состава  $Lu_2(OH)_5ClO_4$



$$PP = [LuOH^{2+}] [Lu^{3+}] [OH^-]^4 [ClO_4^-], \quad (13)$$

Для расчета термодинамических функций необходимо определение предельных констант гидролитических равновесий, которые находили экстраполяцией прямых  $\lg \beta_i^T - I^{0,5}$ , где  $i = 1, 21, 22$ , и  $pPP^T - I^{0,5}$  на ось ординат. Величины  $K_{1r}^0$  рассчитывали по уравнению:

$$K_{1r}^0 = \beta_1^0 \cdot K_w^{1,7}.$$

Полученные термодинамические константы гидролитических равновесий систем при различной температуре приведены в таблице 1.

Значения констант устойчивости гидроксикомплексов и констант гидролиза при повышении температуры возрастают (таблица 1). Увеличение температуры ослабляет связь М – ОН, облегчая диссоциацию молекул воды во внутренней сфере аква- и гидроксикомплексов, способствует протеканию гидролиза и гидролитической полимеризации.

С использованием метода температурного коэффициента [4] были определены предельные термодинамические функции предполагаемых гидролитических процессов.

Изобаро-изотермические потенциалы процессов гидролиза ионов лютеция по пер-

Таблица 1. Значения предельных термодинамических констант гидролитических равновесий с участием ионов лютеция при различной температуре

Параметр	Температура, К					
	288	293	298	308	318	328
$\lg \beta_{11}^0$	6,7732	6,8243	6,8735	6,9719	7,0685	7,1634
$pK_1^0$	7,5731	7,3430	7,1230	6,8611	6,3275	5,9735
$\lg \beta_{21}^0$	3,3353	3,3034	3,2725	3,2138	3,1587	3,1054
$\lg \beta_{22}^0$	6,6488	6,7887	6,9291	7,2114	7,4958	7,7803
$pPP^0$	35,6867	35,8055	35,9203	36,1471	36,3679	36,5816

вой ступени (уравнения 1), процессов образования моноядерных моногидроксикомплексов (1'), биядерных моногидроксикомплексов (3) и димерных моногидроксикомплексов лютеция (4) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0, \quad (14)$$

где  $K^0$  – термодинамическая константа равновесия процесса (таблица 1).

Процесс образования осадков основных солей противоположен процессу их растворения (уравнение 4), поэтому константа процесса осаждения будет величиной, обратной ПР. Эту величину использовали в уравнении (14) для расчета стандартной свободной энергии процесса образования основной соли:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \left( 1/PP^0 \right) = RT \ln PP^0. \quad (15)$$

Построив графическую зависимость  $\Delta_r G_T^0 - T$ , и математически обработав ее с использованием методов выравнивания, по тангенсу угла наклона в каждой точке определяли энтропию процесса ( $\operatorname{tg} \angle \alpha = \left( \frac{\partial \Delta_r G_T^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_T^0$ ). Зная величины  $\Delta_r G_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$ , по уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (16)$$

рассчитывали энтальпию  $\Delta_r H_T^0$  процесса.

На основании полученных данных методом регрессионного анализа [6] были вычислены функциональные зависимости предельных равновесий гидролиза констант от температуры и ионной силы, а также зависимости термодинамических функций процессов от температуры. Результаты предварительного анализа их оказываются достаточными для того, чтобы сформулировать гипотезу о модели закона распределения. Так, зависимости предельных констант равновесия

от температуры и ионной силы подчиняется параболическому распределению, а зависимость распределения термодинамических функций от температуры – линейному.

Системы трех уравнений для параболы и двух – для прямой и имеют следующий вид:

$$\begin{cases} n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum x + a_2 \cdot \sum x^2 = \sum y \\ a_0 \cdot \sum x + a_1 \cdot \sum x^2 + a_2 \cdot \sum x^3 = \sum x \cdot y \\ a_0 \cdot \sum x^2 + a_1 \cdot \sum x^3 + a_2 \cdot \sum x^4 = \sum x^2 \cdot y \end{cases}$$

$$\begin{cases} n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum x = \sum y \\ a_0 \cdot \sum x + a_1 \cdot \sum x^2 = \sum x \cdot y \end{cases}$$

где  $n$  – число измерений;  $a_0, a_1, a_2$  – коэффициенты в уравнениях прямой  $y = a_0 + a_1 \cdot x$  и параболы  $y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2$ . Для их решения использовали встроенные операторы (Given и Find) программы MathCad.

В таблице 3 представлены параметры системы уравнений и коэффициенты параболического уравнения  $pK_1 = -5,937 \cdot I^2 + 5,986 \cdot I + 7,091$ , используемые для нахождения  $pK_1$  в зависимости от ионной силы. Его стандартное отклонение составило  $1,51 \cdot 10^{-8}$ .

В таблице 4 представлены параметры системы уравнений и коэффициенты линейного уравнения  $pK_1 = 0,0397 \cdot T + 18,981$ , используемые для нахождения  $pK_1$  в зависимости температуры. Его стандартное отклонение составило 0,051.

Были получены следующие уравнения регрессии в интервале ионной силы от 0 до 1 и 298 К

$$\begin{aligned} \lg \beta_{11}^0 &= 6,8350168 \cdot I^2 - 6,9740741 \cdot I + 6,9990572, \\ pK_1 &= -5,9371493 \cdot I^2 + 5,9864198 \cdot I + 7,0907295, \\ \lg \beta_{21}^0 &= -0,3142536 \cdot I^2 + 0,3679012 \cdot I + 3,3563524, \end{aligned}$$

Таблица 3. Параметры системы уравнений и коэффициенты параболического уравнения

$\sum x$	$\sum x^2$	$\sum x^3$	$\sum x^4$	$\sum y$	$\sum x \cdot y$	$\sum x^2 \cdot y$	$a_0$	$a_1$	$a_2$
1,11	1,01	1,001	1,0001	21,92	7,9547	7,217	7,091	5,986	-5,937

Таблица 4. Параметры системы уравнений и коэффициенты линейного уравнения

$\sum x$	$\sum x^2$	$\sum y$	$\sum x \cdot y$	$a_0$	$a_1$
1863,00	580549	41,2012	12731,4986	0,0397	18,981

Таблица 5. Уравнения регрессии зависимостей термодинамических функций от температуры (справедливые при  $I = 0 \div 1$  и  $T = 288 \div 328$  К)

Процесс	$\Delta_r G^0 - T$	$\Delta_r S^0 - T$	$\Delta_r H^0 - T$
1'	$-0,191 \cdot T + 17,63$	$0,276 \cdot T + 105,91$	$0,14 \cdot T - 25,39$
1	$-0,081 \cdot T + 64,63$	$0,415 \cdot T - 208,87$	$-0,054 \cdot T + 31,04$
3	$-0,028 \cdot T - 10,37$	$-0,049 \cdot T + 42,86$	$-0,0066 \cdot T - 8,18$
4	$-0,305 \cdot T + 51,21$	$1,20 \cdot T - 64,60$	$0,47 \cdot T - 91,52$
13	$-0,82 \cdot T + 40,46$	$0,49 \cdot T + 670,691228$	$0,157 \cdot T - 7,70$

$$\lg \beta_{22}^0 = 5,1178451 \cdot I^2 - 5,3407407 \cdot I + 6,9728956,$$

$$pPP = 28,0246914 \cdot I^2 - 30,7493827 \cdot I + 35,9546914.$$

В интервале 288 ÷ 328 К при нулевой концентрации фонового электролита уравнение регрессии имеет вид:

$$\lg \beta_{11}^0 = 0,0097486 \cdot T + 3,9675931,$$

$$pK_I = -0,0396539 \cdot T + 18,9811315,$$

$$\lg \beta_{21}^0 = -0,0057383 \cdot T + 4,9845721,$$

$$\lg \beta_{22}^0 = 0,0223699 \cdot T + 29,2508472,$$

$$pPP = 0,0167329 \cdot T + 30,8930906.$$

Аналогичным способом рассчитаны уравнения, описывающие изменения термодинамических функций в зависимости от температуры, которые приведены в таблице 5.

Анализ найденных уравнений показал, что реакция гидролиза (1) имеет положительные значения изобаро-изотермических потенциалов, то есть самопроизвольное их протекание маловероятно. Повышение температуры снижает эндотермичность этих процессов и вносит свой вклад в уменьшение  $\Delta_r G_T^0$ .

Процессы образования гидроксокомплексов (1'), основных солей (4) и димеризации (3) протекают самопроизвольно. Об этом свидетельствуют отрицательные значения изобаро-изотермических потенциалов. Рост температуры приводит к увеличению энтропии большинства процессов, именно этим определяется снижение значе-

ний  $\Delta_r G_T^0$  на фоне относительного роста энтропии.

Из представленного видно, что процессы образования гидроксокомплексов весьма выгодны в термодинамическом отношении. Однако, вследствие малой концентрации свободных  $\text{OH}^-$  ионов (из воды) при гидролизе, содержание образующихся гидроксокомплексов в растворе незначительно.

Анализ термодинамических функций позволяет отметить важную роль энтропийного фактора при гидролизе и димеризации. Ослабление влияния ионов лютетия на гидратационную воду с частичным ее освобождением из координационной сферы гидроксокомплексов является одним из факторов, определяющих увеличение энтропии.

Полученные нами уравнения регрессии позволяют определить физико-химические параметры гидролиза ионов лютетия (III) для любого значения ионной силы и температуры в исследуемом интервале. Кроме того, с использованием найденных уравнений возможно установление значений физико-химических параметров гидролиза ионов лютетия (III) за пределами этих интервалов с определенной погрешностью.

Построенные нами математические модели гидролиза позволят значительно расширить представления об изучаемых системах и прогнозировать поведение ионов лютетия (III) в растворах.

#### Список использованной литературы:

1. Коростылев, П.П. Лабораторная техника химического анализа [Текст] / Под ред. А.И. Бусева. – М.: Химия. 1981. – 311 с.
2. Ионова, Г.В. Трехвалентные лантанидные и актинидные ионы в растворах [Текст] / Г.В. Ионова. Журн. неорг. хим. 2002. Т. 47, №4. – С. 601-616.
3. Справочник химика [Текст] / Т. 3.-М.-Л.: Химия. 1965. – 1005 с.
4. Назаренко, В.А. [Текст] / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат. 1979. – 192 с.
5. Курс физической химии [Текст] / Под. ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия. 1973. Т. 2. – 561 с.
6. Калинина, В.М. Математическая статистика [Текст] / В.М. Калинина, Панкин В.Ф. – М.: Высшая школа. 1998. – 336 с.